

이산화탄소의 硬化 Concrete의 變化

金 根 培

〈아세아시멘트공업(주) 본사 생산관리과〉

目 次

1. 머리말
2. 수중의 수산화칼슘과 이산화탄소
3. 이산화탄소의 작용에 의한 콘크리트의 화학적 변화
4. 탄산화에 의한 물리적 변화
5. 중성화에 미치는 여러가지 요인
6. 맺음말

1. 머리말

철근 콘크리트 구조물의 내구성을 예측하는 데는 콘크리트가 표면으로부터 얼마만큼 중성화하고 있는가, 앞으로 어느 정도 속도로 진행할 까를 아는 것이 중요하다.

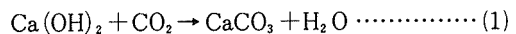
콘크리트의 중성화는 시멘트 수화에 의해 생긴 강알칼리성의 수산화칼슘(Ca(OH)₂)이 공기 중의 탄산가스(CO₂, 이산화탄소)와 화합하여, 탄산칼슘(CaCO₃)으로 변화하여 알칼리성이 감소하여 PH가 저하하는 현상이다. 중성화의 깊이는 통상 페놀프탈렌 용액을 발랐을 때 색이 변하지 않는 부분부터 측정된다. 이같은 PH저하 현상은 공기중의 아황산가스(SO₂)와 바닷물 중의 염소이온(Cl)에 의해서도 생기겠지만, 바닷물 속에 10년간 담가, 염소이온이 상당히 침입한 콘크리트에서도 페놀프탈렌을 사용하여 측

정한 중성화 깊이의 평균치는 5mm 이하이다. 콘크리트의 중성화가 문제가 되는 것은 탄산가스에 의한 것이 일반적이고, 콘크리트의 중성화는 탄산화와 같은 의미로 통한다.

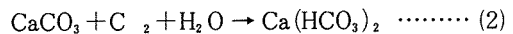
여기서는 이산화탄소의 작용에 의한 콘크리트의 화학적 및 물리적 변화에 관하여 기초적인 사항을 기술한다.

2. 수중의 수산화칼슘과 이산화탄소

콘크리트의 중성화는 물이 관계하여 진행되는 반응이다. 탄산가스를 수산화칼슘의 수용액에 넣어 넣으면 다음과 같은 변화가 일어난다.



또 탄산가스를 넣어 넣으면,



로 된다.

식 (1)의 반응에서 생성하는 CaCO₃는 용해도가 적기 때문에 대부분 고체로서 석출하지만, 식 (2)에서 생성하는 Ca(HCO₃)₂ (중탄산칼슘, 탄산수소칼슘)는 용해도가 크기 때문에 잘 녹는다. 이것은 수산화칼슘 포화용액에 입김을 불어넣었을 때 뿌옇게 되는 변화와 같은 것이다.

이때 용액의 PH에 관하여 보면, 식 (1)에 용액에서는 PH가 높고 식 (2)의 용액에서는 PH가 낮다. 요컨대 PH가 높을 때에는 수산화칼슘과 탄산가스가 반응하여 생성한 탄산칼슘은 고체이지만, PH가 낮게 되면 용해하는 것이 된다.

(표 1) 공기중의 CO₂ 농도와 수중의 CaCO₃ 용해량과의 관계

공기중의 CO ₂ 양(vol %)	18°C의 물		CaCO ₃ 포화용액	
	CO ₂ 의 용해량(ppm)	PH	CaCO ₃ 용해량(ppm)	PH
0.00	-	-	13.1	10.23
0.03(보통공기)	0.54	5.72	62.7	8.48
0.30	5.4	5.22	138.0	7.81
1.0	17.9	4.95	210.6	7.47
10.0	178.9	4.45	468.9	6.80
100(대기압에 있어서 CO ₂)	1,787	3.95	1,058	6.13

3. 이산화탄소의 작용에 의한 콘크리트의 화학적 변화

1) 경화 콘크리트에 있어서 반응

시멘트 경화체는 다공체이고, 많은 pore (미세한 기공)를 포함하고 있으며 pore의 표면은 통상 물로 둘러 쌓여 있다. 이 물 중에는 시멘트 수화생성물 중에서 용해도가 높은 수산화칼슘 등이 녹아 들어가, 강알칼리성으로 되어 있다. 이 용액은 “pore용액”이라고 부른다. 시멘트 경화체에 탄산가스가 작용하면 탄산가스는 pore용액중에 녹아 들어가 식 (1)에 따라, 수산화칼슘과 반응한다. pore용액은 처음에는 강알칼리성이기 때문에 생성하는 탄산칼슘은 고체로서 석출한다. 이 때문에, 수산화칼슘의 농도가 저하하기 때문에, 시멘트 수화에 의해 생성한 고체의 수산화칼슘은 농도저하 만큼 pore용액에 용해한다.

이상의 과정이 반복되어 탄산가스에 의한 시멘트 경화체의 탄산화가 진행된다. 수산화칼슘 이외의 시멘트 수화생성물이 탄산가스와 반응하는 것도 잘 알려져 있다.

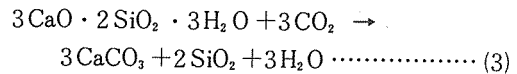
2) 시멘트수화 생성물과 탄산가스의 반응

시멘트는 C₂S와 C₃S와 같은 Silicate와 C₃A와 C₄AF와 같은 Aluminate 및 ferrite로 되어 있다. Silicate가 수화하면 CaO와 SiO₂의 Mole ratio가 1.5전후의 C-S-H라고 부르는 칼슘

실리케이트 수화물과 수산화칼슘이 생성한다.

SUZUKI 등은 수산화칼슘 용액과 실리카용액을 혼합하여 계속 교반하여 용액중의 이온과 공존하는 고체물질을 조사하여 C-S-H가 공기중의 탄산가스에 의해 분해하여 calcite와 실리카 gel로 되는 것을 나타내고 있다.

체르닌은 칼슘, 실리케이트 수화물을 3CaO·2SiO₂·3H₂O로 표시하여 다음과 같이 나타내고 있다.



식 (3)은 탄산가스에 의해 칼슘실리케이트 수화물이 분해하여 용해도가 적은 탄산칼슘과 실리카(이산화규소)로 되어 방출하는 것을 나타내고 있다.

시멘트 경화체중 알루미늄에이트 수화물은 경화체중에 황산염이 많으면 ettring (3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·32H₂O)로 되고 이는 공기중의 탄산가스에 의해 분해된다.

3) 중성화의 속도

콘크리트의 중성화 속도는 페놀프탈렌 용액으로 검출되는 중성화 깊이(C)와 경과시간(t)과의 관계로 표현하는 것이 보통이다.

1928년에는 탄산가스가 일정시간중에 깊이 C에 도달하는 양은 1/C에 비례한다고 하는 가정하에 깊이 C까지 중성화 하는데 필요한 시간 t는 다음식으로 나타냈다.

$$t = KC^2 \dots\dots\dots (4)$$

여기에서, K는 조합과 시공의 정도에 따른 정수이다. 식 (4)는 다음 형으로 되기 때문에 중성화 깊이는 경과시간의 평방근에 비례하는 것이 된다.

$$C = \sqrt{\frac{t}{K}} \dots\dots\dots (5)$$

Kondo 등은 탄산가스를 사용한 모르타르의 강제 탄산화 시험에 의해 다음과 같은 실험식을 얻었다.

$$(C+c)^2 = K''t \dots\dots\dots (6)$$

여기에서 c는 유도기간 (탄산화가 활발하게 시작하기까지의 시간)에 대한 정수로 되어 있다.

식 (6)은 반응의 과정이 탄산가스의 확산에 관계하는 것을 암시하고 있다.

4) 수중 이산화탄소에 의한 침식

경화 콘크리트에 탄산가스가 작용할 경우에는 PH는 8.5 이하로 떨어지지 않는데 반해 수중의 이산화탄소는 PH를 더 떨어뜨려, 탄산칼슘을 용해할 수가 있다. 탄산칼슘을 용해하는 이산화탄소는 “유리탄산”이라고 부르고 탄산칼슘은 유리탄산을 함유한 물에 의해 비교적 용이하게 녹는다는 것은 이미 오래전부터 알려져 왔다.

보통 포틀랜드시멘트를 사용한 W/C 50-60%의 5φ×10cm의 모르타르를 20℃에서 28일간 수중 양생한 후 흐르는 물속에 1년간 저장하였다. 흐르는 물의 조건은 단지 수도물을 흐르게 한 경우(case1), 공기를 넣은 물을 흐르게 한 경우(case2), 수도물을 흐르게 하여 저장조 중에 공기를 넣은 경우(case3) 및 탄산가스를 넣은 물을 흐르게 한 경우(case4)의 4종류이다. case 4에서는 배수중의 이산화탄소 농도가 365ppm으로 조절되어 있다.

1년을 경과하여 case 1-3에서는 현저한 변화가 확인되지 않았지만 case 4에서는 큰 변화가 확인되었다. 즉, 표면의 paste분은 소실하여 모래가 노출하여 손으로 문지르면 쉽게 모래가 떨어진다. 중성화 깊이는 case 1-3의 2배 정도로 표면부터 2mm정도가 탈락하여 중량은 처음의 약 10.9-12.5% 감소하고 있다. case 1-3에 비해 총 칼슘의 양은 80% 정도, 배수중의 칼슘량은 2.3-2.5배로 되어 있어 칼슘은 확실히 용해하여 탈락하고 있다. 압축강도는 case 1-3에서는 증가하고 있지만, case 4에서는 71-83%로 감소하고 있다.

4. 탄산화에 의한 물리적 변화

1) 중 량

탄산화하면 콘크리트의 중량은 증가한다. 탄산화할 때의 대표적인 변화는 식 (1)로 표시된다. 분자량 44의 탄산가스를 흡수하여 분자량이 18로 적은(가벼운)물을 방출하기 때문에 이 차이만큼 증가하게 된다.

실제로 콘크리트는 어느 정도 두껍기 때문에

(표 2) 중성화된 콘크리트의 성질

시멘트의 종류	물·시멘트 비 (%)	슬럼프 (cm)	10% CO ₂ 축진조(온도 14℃ 습도 80%)에 3개월 방치한 경우의 성질				
			최대중성화 깊이(mm)	중 량 (%)	수축율 (×10)	압 축 강 도	정탄성계수 (×10 ³ kg/cm ²)
보통 포틀랜드 시멘트	65	20	15.1 (8.1)	+1.2 (-0.9)	-2.4 (-2.1)	292 (196)	3.1 (2.6)
초조강 포틀랜드 시멘트	65	20	14.0 (6.2)	+0.4 (-1.0)	-1.6 (-1.5)	379 (376)	3.5 (3.5)
중용열 포틀랜드 시멘트	65	20	19.6 (10.2)	+1.4 (-0.7)	-0.8 (-0.4)	301 (234)	2.9 (2.5)
내황산염포틀랜드시멘트	65	21	19.8 (12.0)	-1.5 (-1.0)	-0.9 (-0.4)	291 (223)	2.8 (2.4)
고 로 시 멘 트	65	20	19.5 (10.1)	+0.6 (-0.5)	-1.3 (-1.1)	242 (234)	2.6 (2.3)
실 리 카 시 멘 트	65	20	14.8 (7.6)	+0.8 (-1.0)	-1.1 (-0.9)	321 (253)	3.1 (2.5)
플래시애쉬시멘트	65	20	19.5 (10.8)	+1.3 (-0.8)	-1.1 (-0.9)	255 (190)	2.9 (2.1)

주) 10×10×40cm 각주 및 10φ×20cm 원주 공시체 사용

중심부까지는 탄산화하기 어렵다. 표층 부분이 탄산화한 콘크리트의 중량을 측정한 예를 표 2에 나타내었다. 20℃, 60% RH의 항온실에서는 중량이 감소하는데 비해 10% CO₂ 촉진조중에서는 증가하고 있다.

재령 28일부터 10% CO₂ 촉진조에 방치() 안의 숫자는 재령 28일부터 20℃ - 60%의 항온실 중에 방치.

중량 및 수축율은 재령 28일을 기준으로 하였다. +는 증가, -는 감소를 나타냄.

2) 길이 변화

콘크리트는 탄산화하면 수축한다고 하는 것이 1931년에 보고되어, 많은 연구로 확인되어 있다. 이것은 “탄산화수축”으로 부르고 일반 건조수축과 구별되어 있다.

1964년 上村 등의 보고서에 의하면 습도 50% 일 때 최대가 되고, 100% 혹은 25% 이하의 경우는 거의 0에 가까운 값이 된다. 습도 100%의 경우 탄산화 수축이 일어나지 않는 이유는 탄산화가 진행되고 있지 않다는 것이 아니고, 수분의 산란이 없기 때문에 수축이 일어나지 않는다고 생각된다. 습도 25% 이하에서 거의 탄산화 수축이 발생하지 않는 이유로서는 탄산가스 및 수산화칼슘의 반응이 물이 개입 존재하고 있기 때문이라고 생각된다.

수산화칼슘과 탄산칼슘의 비중은 2.24와 2.11이고, 분자량은 74와 100이다. 수산화 칼슘이 탄산가스를 흡수하여, 물을 방출하여 탄산칼슘으로 되었을 때 체적변화를 양자의 비중과 분자량으로 계산하면 약 12%의 팽창이 된다. 구성 물질 자체는 팽창하는데 경화체 전체가 수축하는 이유는 다음과 같다.

시멘트 경화체는 원래 수축하는 것이지만, 체적변화를 하지 않는 골재를 혼합하면 경화체의 수축은 구속되어 적게 된다. 시멘트 페이스트가 수축하려고 하는 것을 골재가 방해하는 형태로 되어 있다. 골재를 시멘트의 수화에서 생성한 고체의 수산화칼슘으로 바꾸어 생각하면 고체의 수산화칼슘은 페이스트의 수축을 방해하고 있는 것이 된다. 시멘트 페이스트는 많은 기

공체이기 때문에, 수산화칼슘 결정의 주변에는 많은 미세한 공극이 있고, 그 중에 pore 용액이 존재한다. 탄산화에 의해 pore 용액으로부터 고체의 탄산칼슘이 석출되면 수산화칼슘 농도는 저하하기 때문에 이것을 보급하기 위해 고체의 수산화칼슘 결정이 응해하여 그 체적은 적게 된다.

이상과 같이 고체의 수산화칼슘은 시멘트 페이스트가 수축하는데 방해하는 것이기 때문에 그 체적이 적게 되면 페이스트는 그 만큼 수축한다.

한편, 탄산화에서 생성한 탄산칼슘이 석출되는 것은 미세한 기공이기 때문에 페이스트를 뽀뽀하게 할 뿐 체적 변화에는 관계하지 않는다. 따라서 페이스트 전체는 수축하는 것이 된다.

3) 압축강도

콘크리트는 탄산화함으로 압축강도가 증가하는 것이 일반적이고 그예는 (표 2)에 나타낸 바 있다. 온도와 습도의 조건이 다르기 때문에 간단히 결과만으로 결론을 내는 것은 곤란하지만, 보통포틀랜드 시멘트와 플라이애쉬시멘트 등은 명확히 온·습도의 차이 이상으로 차이가 있고 탄산화에 의한 강도 증가가 확인되었다.

압축강도가 증가하는 이유는 탄산화함으로 미세한 기공이 감소하여 밀도가 증가하므로써 내부조직의 치밀화 때문이다.

탄산화에 의한 강도 증가가 없고, 오히려 저하하는 시멘트로서 고향산염슬래그 시멘트가 있다. 슬래그 분말을 80% 이상 함유하는 시멘트이지만, 이 시멘트를 사용한 콘크리트는 수화한 후 공기중에 놓으면 탄산화한 표면부분이 여러군데 분말상으로 푸석푸석하게 된다. 이 원인을 村上 등은 슬래그 경화체가 시멘트와 달라서 과잉 CaO가 적기 때문에 CaCO₃가 연속된 피막으로 되지 않고 국부적으로 방사상으로 성장하여 있는 것을 전자현미경 관찰로 확인하였다. 이 부분에서 팽창이 일어나고, 경화체 표면부분의 군데군데 결합이 끊어져 분리되어 푸석푸석하게 되는 것이 아닌가 하고 기술하고 있다.

5. 중성화에 미치는 여러가지 요인

1) 탄산가스

중성화는 화학반응이기 때문에 반응의 주역인 탄산가스 농도를 높게하면 반응을 촉진시킬 수 있다. 중성화는 탄산가스의 작용만이 아니고 아황산가스 및 열 등의 작용에 의한 경우도 있다.

2) 환경조건(온도, 습도, 실내와 실외환경)

○온도 : 온도가 상승하면 중성화 속도는 크게 된다. 콘크리트중에 수산화칼슘과 탄산가스의 반응에 요하는 시간은 짧기 때문에 온도의 상승과 함께 기체의 운동이 활발하게 되어 콘크리트 중의 반응이 일어나는 장소에 탄산가스의 공급속도가 크게 되기 때문이라고 생각된다.

○습도 : 습도가 너무 높거나 너무 낮아도 중성화 속도는 늦고, 상대습도 50% 부근에서 최대를 나타낸다.

○실내와 실외환경 : 실내는 실외에 비해 1.5-3배 빠르다. 이유로서는 CO₂ 농도가 옥외가 0.02-0.05%인데 비해 실내는 일반적으로 건물에서 0.1%, 가정에 있어서는 0.3%가 되는 경우도 있고, CO₂ 농도가 높은 것이 주 원인일 것이다. 동일 실내에서도 습기가 많은 욕실은 중성화가 느리다. 옥외에서는 눈·비 등의 영향을 계속적으로 받기 때문에 중성화의 진행은 복잡하다.

3) 콘크리트의 조합과 재료

콘크리트의 중성화는 시멘트 수화에 의해 생긴 수산화칼슘이 콘크리트 중에 침입한 공기중의 탄산가스와 반응하는 것이기 때문에 재료면으로 보아 생성하는 수산화칼슘의 양이 많은 쪽, 공기의 침입에 대한 저항이 크고 치밀한 조직을 가진 콘크리트 쪽이 중성화하기 어렵게 된다.

○물·시멘트비 : 중성화 속도에 미치는 물, 시멘트비의 영향은 크다. 물, 시멘트 비가 적게 되면 미세한 기공량이 감소하여 콘크리트가 치밀하게 되고 탄산가스가 침입하기 어렵게 되기 때문에 중성화하기 어렵게 된다고 생각된다.

○시멘트의 종류 : 시멘트의 종류에 의한 중

성화 속도의 차이에 관해서는 많은 연구보고가 있지만 일본 시멘트 협회의 결과를 정리하면 (표 3)과 같다.

(표 3) 시멘트 종류와 중성화 비율
(물·시멘트비가 일정할 경우)

시멘트의 종류		중성화 비율	
		범위	평균치
보통포틀랜드시멘트		1.0	-
조강포틀랜드시멘트		0.5-0.9	0.65
플라이애쉬시멘트		1.0-1.3	1.15
실리카시멘트		1.0-1.6	1.31
고로시멘트		1.1-2.2	1.41
보통 포틀랜드 시멘트	Blaine 2, 800cm ² /g	1.1-1.2	1.13
	Blaine 3, 300cm ² /g	1.0	-
	Blaine 3, 800cm ² /g	0.8-1.0	0.94
중용열 포틀랜드 시멘트		1.2-1.4	1.28
내황산염포틀랜드시멘트		1.0-1.3	1.12

물·시멘트비가 일정한 경우 중성화 비율을 보통 포틀랜드 시멘트를 1.0으로 표시하고 있다. 시멘트 광물중에서는 수화시 C₃S가 더 많은 수산화칼슘을 생성하기 때문에 포틀랜드 시멘트에서는 C₃S가 많은 쪽이 중성화를 지연시키는 경향이 있다.

시멘트가 미세하고 치밀한 조직을 만드는 경향이 있기 때문에 중성화가 늦게 된다.

고로슬래그와 플라이애쉬 등의 혼합제는 콘크리트 중에서 수산화칼슘과 반응하여 수산화칼슘을 소비하고 이 반응에 의해 콘크리트를 치밀하게 하는 중성화 속도에 상반되는 영향을 미치지만 혼합제의 양이 많은 고로시멘트의 중성화는 빠른 것 같다.

○골재의 종류 : 골재의 종류를 바꾼 경우 중성화 속도는 그 골재를 통해 탄산가스가 어느 정도 통과하는 가로 결정된다. 화산 자갈과 같이 기공이 많은 골재는 일반적으로 강자갈, 강모래에 비해 중성화가 빠르다.

○혼화제 : 혼화제로서 A·E 제, AE 감수제를 이용한 경우, 시멘트의 분산이 좋게 되고 수화도가 높기 때문에 중성화 속도가 늦다.

4) 시공조건

○양생 : 조합과 환경 조건이 같아도 초기 양생이 다르면 중성화 속도는 다르다. 증기 양생한 콘크리트와 초기 수중양생이 불충분한 경우가 투기성이 크게 되고 중성화는 빠르게 된다.

○높이방향 : 콘크리트를 현장타설한 경우 기둥과 벽은 하부에서 강도가 크게 되고 상부에서 적은 것은 잘 알려져 있다. 이 이유중의 하나는 Bleeding Water가 상승하여 상부쪽이 물, 시멘트비가 크게 되기 때문이다. 물, 시멘트비가 크면 중성화가 빠르기 때문에 동일 부재료에 서도 높이 방향에 의해 중성화 깊이가 다르고 높은 곳이 중성화 깊이가 크다.

6. 맺음말

탄산화와 중성화의 현상에 관하여 기초적인 화학적, 물리적인 측면을 설명하였다.

많은 연구자의 노력으로 실험에 의한 현상의 설명은 진행되고 있지만 실제 건물에 관한 데이터는 충분하지 않다고 생각된다. 철근 콘크리트의 구조물을 헐고 다시 지을 때, 오래된 구조물의 조사가 증가하고 있기 때문에, 앞으로 중성화의 데이터도 증가하여 새로운 견해가 발생할 가능성도 있다.

※참고 : 본 글은 일본 시멘트, 콘크리트지 No. 465, No.466(1985)에 게재한 (永嶋正久, 飛内圭之)의 글중 알기 쉽게 간단히 요약한 것임.

미니상식

● 사회적비용

사적(私的)인 경제활동의 결과가 제3자나 사회에 피해를 가져오는 경우 그 책임을 모든 기업가에게 지우기가 곤란한 모든 유해한 결과와 손실을 말한다. 이것에는 보통 공해라고 불리는 것 외에도 자원의 고갈, 기술 진보의 정체, 독점에 의한 손실, 수송등 유통비용의 낭비까지가 포함되는데 「사회적 손실」과 동의어로 이해되고 있다. 수많은 사기업과 소비자 개인이 공존할 때 전자는 이윤극대화, 후자는 효용극대화를 각각 도모한다는 것이 이론상의 시장경제원리이다. 그러나 이 시장경제가 아무리 잘 운영된다 하여도 그 과정에서 완전히 해소되기 어려운 피해나 손실이 생기게 된다. 이러한 손실은 화폐적으로 보상이 가능한 상대적 손실과 보상이 불가능한 절대적 손실(자연·환경의 파괴나 인적재해등)로 구분할 수 있는데 이중 보상가능한 손실만을 보통 사회적 비용이라 한다.